

Johan Arvelius

1 Kemiska processer som bestämmer ozonskiktets tjocklek

Stratosfriskt ozon bildas som genom fotolys av syrgas i en atmosfär som innehåller syre. Kemiskt ozon i en atmosfär är den enda aktiva komponenten i syre och UV-ljus kallas Chapman-teori och är första ordningens approximation av jordens stratosfriska ozonskikt. I jordens atmosfär förekommer även en del katalytiska cykler med framför allt kväve- och halogenföreningar som kan vara med och tävla med rekombinationen i Chapman-teorin i att konvertera ozon till syrgas.

1.1 Chapman

Ljus kommer in mot jordens atmosfär. O_2 har ett stort tvärsnitt mot UV våglängder mellan 100 och 200 nm och fotolyseras enligt



Syreradikalen O jämviktar på en snabb tidsskala med O_3 enligt



Eftersom denna jämvikt ställer in sig på en mycket snabbare tidsskala än de andra syrereaktionerna kommer den nästan alltid att vara nära jämvikt och det som är intressant för ozonproblematiken på global skala är förändringar i förekomsten av syre i någon av formerna O eller O_3 snarare än den egentliga ozonkoncentrationen. Denna snabba reaktionsjämvikt ger oss anledning att införa en familj av udda syre, O_x , som definieras som summan av mängderna O och O_3 . Den viktigaste källtermen till denna reaktion (1) och den viktigaste förlusttermen är



Tvärsnittet mellan syre och UV är så stort att den totala källan till O_x kommer att bestämmas av mängden inkommande fotoner, dvs alla fotoner absorberas innan de når markytan. Strålningens intensitet per areaenhet av atmosfären är beroende av solens vinkel över horisonten och därmed förstas den totala produktionen av O_x . ($\int_0^{\infty} \partial[O]/\partial t dh \propto \sin \Theta$, där h är höjden över marken och Θ är solens vinkel över horisonten.) Källans höjdfördelning kommer också att förändras med solens vinkel över horisonten, ju större vinkel till horisonten desto högre upp kommer maximala produktionen att ske eftersom intensiteten är beroende av det optiska djupet längs försvagen. ($I(S) = I(0) - \int_0^S I(s) [O_2] \sigma ds$, där S är en parametrering av strålningen och σ är tvärsnittet till O_2 och $\partial[O]/\partial t \propto I(s) [O_2]$.) Källtermen kommer alltså att vara fördelad högre i atmosfären på låga latituder än på höga och integrerat över hela kolumnen beroende av solvinkeln under dagtid medan den naturligtvis är noll under nattetid.

Så länge vi inte tar hänsyn till transporter måste denna term på en lång tidsskala stå i jämvikt med förlusttermen (3). Eftersom förlusten beror av produkten av koncentrationerna av O_3 och O

kommer hr ven den inbrdes frdelningen i O_x gruppen att vara betydande. Under natten nr UV-termerna frsvinner kommer jmvikten (2) att frskjutas fullstndigt t vnster och eftersom O_2 alltid ønns i strre koncentration n O kommer allts $[O]$ att g ner till 0 och drmed ven frlusten som r proportionell mot $[O]$. Ozon kommer allts att upptrda som en passiv sprgas under natten i denna rena syreatmosfr.

1.2 Halogener

Vissa halogeniserade kolvten slppta vid markytan har tillrcklig livslngd fr att ta sig upp i stratosfren och dr fotolyseras av UV-ljus och slppa ifrn sig fria halogener. Reaktionshastigheten fr fotolysen tilltar med hjden s att halterna av halogeniserade kolvten har ett starkt avtagande med hjden och drfr kan anvndas som en kemisk hjdskala som r oberoende av dynamiska frlopp p tidsskalor under ett r. Vi har allts en lngsiktig reservoar av halogener i allmnhet och klor i synnerhet i kolfreningar.

1.2.1 Klor

De organiska klorfreningarna samlar vi under beteckningen CCl . Fotolysen av CCl r irreversibel och allt klor som frigjorts kallar vi totalt oorganiskt klor och bet Cl_y . Under normala omstndigheter frekommer det mesta av Cl_y i formerna HCl , $ClONO_2$, $HOCl$ eller $ClOOC$. Dessa r den sk oorganiska reservoaren av klor i stratosfren. Dessa mnen jmviktat dock med de sk aktiverade formerna av klor Cl och ClO som vi samlar under bet Cl_x . Cl_y har inga kemiska frlusttermer i stratosfren.

Jmvikten mellan passiva och aktiva klorfreningar som normalt r stark frskjuten mot reservoaren str kraftigt under polarnatten. D aktiveras klore s att jmvikten frskjuts kraftigt mot de aktiva mnena. Detta sker genom heterogena reaktioner p ytor i stratosfriska moln. Under alla tider som luften inte har kontakt med ngra reaktionsytor kommer jmvikten att frskjutas tillbaks till den oorganiska reservoaren p tidsskalan ngon mnad.

Cl_x kan bilda Aera katalytiska cykler fr att bryta ned ozon. Den viktigaste och snabbaste r:



Eftersom jmvikten i O_x gruppen under polarnatten r fullstndigt frskjuten till ozon ønns inga syreradikaler som kan vara med i cykeln kommer inget att hnda frens solen kommer tillbaks till stratosfren. D kommer denna cykel att drnera den udda syregruppen. Cykel (4) kommer d under ogynnsamma frhllanden att vara mycket eektivare n reaktionen (3) i de luftmassor som blivit aktiverade. ver Antarktis kan det i de mest aktiverade luftmassorna frekomma en viss overkill-eekt genom att detta r en katalytisk reaktion och det det ønns aktivt klor kvar sedan allt udda syre r frbrukat i vissa luftmassor medan det nd ønns ozon p andra hjder dr klore inte blivit aktiverat eftersom det inte har funnits ngra moln s att ozonets kolumdensitet nd inte gr ner till 0.

1.2.2 Brom

Den andra halogen som r intressant i sammanhanget r brom. En skillnad frn klor r att brom inte frekommer i samma mngd som klor i de halogeniserade kolvtena som slppts ut. I motsats till klor s r jmvikten mellan aktiva och passiva former inte lika starkt frskjuten mot passiva ngon gng, brom r allts alltid mer eller mindre aktivt och har alltid en katalytisk cykel motsvarande (4) som r med och frskjuter jmvikten (2) t hger.

1.3 Kvve

Kvvefreningar kan uppdelas p ett liknande stt som halogenerna i kll-, reservoar- och aktiva freningar. Den lnglivade freningen N_2 r med sin trippelbindning allt fr stabil fr att sn-derdelas i stratosfren och kllfreningen fr udda kvveformer r N_2O . Den aktiva familjen NO_x bestr av kvveoxiderna NO , NO_2 och NO_3 . Dessa r nedbrytande fr ozon under inÆytande av UV ljus genom att lgre oxidationsformer oxideras av ozon och de hgare reduceras genom fotolys eller reaktion med atomrt syre (endast NO_2 till NO). I de fall reduktionen r fotolys till atomrt syre kommer detta inte att pverka den udda syregruppen men de tv reaktionerna



och



kommer att sluta reaktionerna till katalytiska cykler som konverterar udda syre till syrgas.

1.4 Denitriøcation

Jmvikten mellan aktiva och passiva former av klor och kvve r kopplade till varandra genom reaktionerna



och



Dessa reaktioner har stor betydelse bde fr aktiveringen av klor och fr klorets terngng till de passiva faserna den sk deaktiveringen. I samband med kloraktiveringen i stratosfriska moln bildas NO_x i stor skala i reaktion (7). NO_x str i frbindelse med HNO_3 genom reaktionen



HNO_3 ingr i sin tur i bildandet av de stratosfriska molnen. Molnpariklarna r tillrckligt stora fr att deras fallhastighet inte skall vara frsumbar. Fr moln med stora partiklar sker drfr en betydande sedimentation dr NO_y fysiskt bortfres frn stratosfren. Detta fenomen kallas denitriøcation och d det har skett hmmas terngngen av klor till sina passiva reservoarformer eftersom reaktionshastigheten fr (8) r proportionell mot koncentrationen NO_2 . Aktiveringen av klor i luften kommer drfr att vara mycket lngre i luftmassor som har genomgtt denitriøcation.

1.5 Dynamiska eøekter

Redan i den tidigare diskussionen har jag underfrsttt att det ønns en viss dynamik i atmosfren genom resonemanget om kllfreningar fr halogener och udda kvve i stratosfren. Eftersom dessa freningar bildas vid markniv mste de p ngot vis transporteras till stratosfren. Ozon pverkas dock mer n s av dynamiska eøekter. Det ønns dynamiska eøekter som har samma tidsskalor som livstiden fr O_x och som drmed transporterar ozon s att jmvikten mellan udda och jmna syre ndras vsentligt frn det ovan beskrivna.

Den srklassigt strsta rrelserna i stratosfren r longitudinella strmmar som grundas i rotationstrgheten hos luften som roterar med jorden och fr olika rotationsradie beroende p latitud. Eftersom de strsta skillnaderna i kemiska hnseenden dock r latitudberoende har denna inte s stor betydelse. Longitudinella rrelserna r s stora i frhllande till de eventuella longitudinella skillnaderna i jmviktsfrhllanden att vi i alla fall i denna betraktelse kan anse sammansttningen p en lngre tidsskala n dygnsvariationer vara longitudoberoende.

1.5.1 Brewer-Dobson cirkulation

Frsta ordningens dynamiska cirkulation i stratosfren r en cirkulation p global skala mellan tropikerna och vinterpolen. Den hemisfr som har vinter har en stratosfrisk luftmassa som vrms genom UV-absorption i ozon under mindre n halva dygnet. Denna luftmassa kommer d att utstrla sin vrme och drmed kylas av. P tropiska breddgrader vrms stratosfren relativt mer och det kommer drmed att uppkomma en konvektiv strmning med uppstigande varm luft vid tropikerna och avsvlnande sjunkande luft vid vinterpolen och sledes mot polen p hga hjder och frn polen p lgre hjd. Denna konvektiva cirkulation kalla Brewer-Dobson-cirkulation. Denna cirkulation r mot sommarpolen tack vare att solintensiteten i stratosfren har ett vinkelberoende som gr uppvrmningen av stratosfren cirkulation. Mot sommarpolen motverkas detta ngot av den lngre belysningstiden vid polen och det blir drfr en mycket svagare cirkulation mot vinterpolen.

1.5.2 Eddy transport

En andra cirkulation r av samma storleksordning som Brewer-Dobson-cirkulation och som ocks sker p planetar skala r transport till fljd av brytande planetra vgor. Storskaliga planetra vgformationer i den longitudinella strmningen som QBO r ett tydligt exempel p detta. Om denna vgbrytning kommer denna transport att permanentas s att de luftmassor som var inblandade i vgen blandas upp. Efter som det r en blandningsprocess kommer den alltid att utjmnas mellan de tv luftmassorna. Vgbrytning kan frekomma p ett systematiskt stt i atmosfren s att det p lngre tidsskalor blir en nettotransport om det annars hade funnits en horisontell gradient i det omrde dr blandningen sker. Mellan luftmassor som har stora skillnader i rotationsmoment dvs stora skillnader i potentiell vorticitet kommer det att bildas barrirer fr denna typ av transporter. P s stt kommer t ex polarvirveln vid vinterpolen att vara relativt isolerad frn stratosfren p mellanbreddgrader. En liknande barrir r mellan mellanbreddgraderna och tropikerna. Inom respektive omrde blandas stratosfrsluften upp s att inga strre gradienter i blandningen sker.

1.5.3 Pverkan p ozonfrekomsten

I praktiken pverkar transportmekanismer ozonhalten i hg grad i den lgre stratosfren medan de r frsumbara i jmfrelse med de kemiska processerna i den vre stratosfren dr dessa r betydligt snabbare p g a den strre strlningsintensiteten. I de tropiska regionerna domineras frlusterna i den lgre stratosfren totalt av vertikal transport uppt Detta jmviktas av den hga fotokemiska produktionen p lg hjd som fljer av solens hga vinkel vid horisonten. Den lgre tropiska stratosfren r allts en stor klla fr stratosfriskt ozon.

I polra trakter r den kemiska omsttningstiden fr O_3 r i den lgre stratosfren medan den dynamiska omsttningstiden i samma region r ett ngra mnader s dr r ozonkoncentrationen i stort sett dynamiskt kontrollerad. Den kemisk frlusten r strre n produktionen hela den polra stratosfren som allts fungerar som snka fr det verskott av ozon som bildas i den lgre tropiska stratosfren. Hr r det ett signifikant bidrag av dynamiskt transporterat ozon frn lgre latituder nda upp till ca 30km hjd. P lgre hjder i rder i stort sett jmvikt mellan vertikal transport nedt som tillfr ozon och horisontell transport som avlgsnar det. Stratosfrsluften sjunker nedt och transporteras sderut med en negativ gradient lngs sin frdvg p grund av de kemiska frlusterna som ocks sker i samma omrde.

1.5.4 Blandning med troposfären

I polra trakter är tropopausen längre på mellanbreddgrader både mätt i geometrisk höjd över marken och som potentiell temperatur. Även om det finns en barriär mot horisontell mixning är de horisontella rörelserna så pass mycket större än vertikala utbytet över tropopausen att det här sker en betydande del av utbytet genom tropopausen för luftmassor flyttas med konstant potentiell temperatur.

2 Beräkningar av ozonets fotokemiska livstid

Beräkning av fotokemiska livstiden för stratosfärsiskt ozon under tre olika förutsättningar

- Chapman kemi
- 1990 års normalstratosfär med ClO men inga stratosfärsmoln
- 1990 års normalstratosfär i en polarvirvel med stratosfärsmoln.

Problemen diskuteras i tur och ordning och svaren finns i tabeller i slutet av uppgiften.

- Ozon bildas genom



och förloras genom



samt



Vilket ger den kemiska omvandlingen

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = k_{\text{O}+\text{O}_2}[\text{O}][\text{O}_2] - J_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - k_{\text{O}+\text{O}_3}[\text{O}][\text{O}_3] \quad (13)$$

Detta ger livstiden

$$\tau_{\text{O}_3} = \frac{1}{J_{\text{O}_3} + k_{\text{O}+\text{O}_3}[\text{O}]} \quad (14)$$

Dagtid domieras förlusten av (12) och

$$\tau_{\text{O}_3} \approx \frac{1}{J_{\text{O}_3}} \quad (15)$$

Med litteraturvärden på J_{O_3} vid höjderna 1, 10 och 100 mbar får vi för τ_{O_3}

p/mbar	$J_{\text{O}_3}/\text{s}^{-1}$	$\tau_{\text{O}_3}/\text{s}$
100	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^3$
10	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^3$
1	$6,96 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^3$

Under natten frskjuts jämvikten mellan O_3 och O enligt (11) och (12) så att $\tau_{\text{O}_3} \approx \tau_{\text{O}}$.

O bildas genom (12) och



och förloras genom (10) och (11). Detta ger för den kemiska omvandlingen för O

$$\frac{\partial[\text{O}]}{\partial t} = -k_{\text{O}+\text{O}_2}[\text{O}][\text{O}_2] + J_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - k_{\text{O}+\text{O}_3}[\text{O}][\text{O}_3] + 2J_{\text{O}_2}[\text{O}_2]. \quad (17)$$

Tillsammans med (13) får vi omställningen för O_x

$$\frac{\partial [O_x]}{\partial t} = 2J_{O_2}[O_2] - 2k_{O+O_3}[O][O_3]. \quad (18)$$

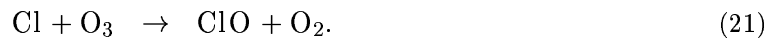
vilket då ger livstiden för O_x

$$\tau_{O_x} = \frac{[O_x]}{2k_{O+O_3}[O_3][O]} \approx \frac{1}{2k_{O+O_3}[O]} \quad (19)$$

där jämvikten är frskjuten mot ozon. Jämviktskonstanten är $k_{O+O_3} = 8,0 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{2060K}{T}}$ i någon enhet som har dimensionen M^3/T . Jag provar att räkna som om det vore i SI-enheterna m^3/s . Enligt gaslagen $p_x V = n_x kT$ får vi antalstätheten $[x] = n_x/V = p_x/kT$ med totaltryck p och blandningsfraktionerna i standardatmosfären kan vi då beräkna denna jämviktskonstant och livstiden.

b) Eftersom ozonets livstid är starkt knuten till den mycket snabba reaktionen med atomart syre gäller det ovan uträknade resultatet för ozonets livslängd även för de fall där katalytiska cykler som involverar klor överses i bilden. Jag har därför fortsatt med att se hur den betydligt mer intressanta livstiden för O_x påverkas av klor.

För en stratosfär med klor närvarande överses även en förlust av udda syre genom



Den begränsande reaktionen i denna cykel är (20) och cykeln svarar för nedbrytandet av två udda syrearter via ett bidrag till reaktionshastigheten av två gånger (20).

$$\frac{\partial [O_x]}{\partial t} = 2J_{O_2}[O_2] - 2k_{O+O_3}[O][O_3] - 2k_{ClO+O}[ClO][O] \quad (22)$$

och livstiden för O_x blir

$$\tau_{O_x} = \frac{[O_x]}{2k_{O+O_3}[O_3][O] + 2k_{ClO+O}[ClO][O]} \quad (23)$$

Den nya konstanten $2k_{O+O_3}$ har värde $4,7 \cdot 10^{-11} e^{-\frac{50K}{T}}$, också den i okända enheter.

c) För den aktiverade stratosfären använder jag samma beräkningar som i uppgift b) men räknar med att klor är fullständigt aktiverat ($[Cl_x] = [Cl_y]$) och att upp till 50 km $[ClO] \gg [Cl]$ dvs $[ClO] = [Cl_y]$.

Tätheterna för de olika gaserna blir då

$[O]/m^3$	$[ClO]/m^3$	$[O_3]/m^3$	$[Cl_y]/m^3$
1.2890779e+09	1.2474948e+09	2.1623243e+16	2.7029054e+12
3.3154522e+11	7.0779318e+11	3.0919386e+16	7.8229772e+12
1.9519760e+13	3.9039521e+10	4.0991497e+14	4.6847425e+11

och reaktionskoefficienterna och livstiderna

k_{O_3+O}	k_{ClO+O}	τ_{O_x} /s syre	τ_{O_x} /s klor	τ_{O_x} /s aktiverad
4.9541423e-16	3.7150014e-11	7.8292899e+05	7.7955646e+05	7.5474145e+04
8.0126391e-16	3.7586087e-11	1.8821590e+03	9.0758549e+02	1.4626191e+02
3.9977064e-15	3.9081365e-11	6.7125573e+00	3.4761313e+00	5.5145217e-01